



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kazumi KATO, et al.

GAU: 1755

SERIAL NO: 10/650,672

EXAMINER:

FILED: August 29, 2003

FOR: COMPOSITIONAL BUFFERS FOR ELECTRONIC CERAMICS CONTAINING VOLATILE  
ELEMENTS AND THE FABRICATION METHOD

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-256958	September 2, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Frederick D. Vastine  
Registration No. 27,013

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月 2日  
Date of Application:

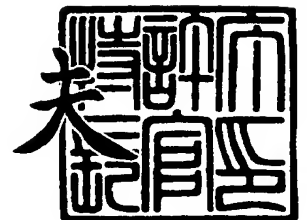
出願番号 特願2002-256958  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-256958]

出願人 独立行政法人産業技術総合研究所  
Applicant(s): 東京工業大学長

2003年 9月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3074074

【書類名】 特許願

【整理番号】 336N02106

【提出日】 平成14年 9月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 35/00  
C04B 35/64

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番  
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ  
ー内

【氏名】 加藤 一実

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番  
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ  
ー内

【氏名】 三木 健

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番  
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ  
ー内

【氏名】 西澤 かおり

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番  
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ  
ー内

【氏名】 鈴木 一行

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番  
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ  
ー内

**【氏名】** 符 徳勝

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 東京工業大学内

**【氏名】** 石原 宏

**【特許出願人】**

**【持分】** 080/100

**【識別番号】** 301021533

**【氏名又は名称】** 独立行政法人産業技術総合研究所

**【代表者】** 吉川 弘之

**【特許出願人】**

**【持分】** 020/100

**【識別番号】** 391012316

**【氏名又は名称】** 東京工業大学長 相澤 益男

**【代理人】**

**【識別番号】** 100102004

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 須藤 政彦

**【電話番号】** 03-5202-7423

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 揮発性元素を含む電子セラミックスの組成緩衝材とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜の合成過程で、当該電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆することにより、当該電子セラミックス或いはその薄膜を化学量論組成に保つ作用を有する組成緩衝材であって、非晶質構造を形成しやすいシリケート系或いはボレート系化合物からなることを特徴とする組成緩衝材。

【請求項 2】 揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜が、ビスマスないし鉛に代表される揮発性の高い陽イオンを含むビスマス系層状化合物又は鉛系ペロブスカイト化合物からなる、請求項 1 記載の組成緩衝材。

【請求項 3】 シリケート系或いはボレート系化合物として、シリコンのアルコキシド或いはボロンのアルコキシドを用いる、請求項 1 記載の組成緩衝材。

【請求項 4】 揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を、化学溶液法により、非晶質を形成しやすいシリケート系或いはボレート系化合物で被覆する、請求項 1 記載の組成緩衝材。

【請求項 5】 揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を、化学溶液法により非晶質を形成しやすいシリケート系化合物或いはボレート系化合物で被覆することを特徴とする、電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面に被覆された組成緩衝材の製造方法。

【請求項 6】 揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を化学量論組成に制御して製造する方法であって、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の組成緩衝材を用いて、化学溶液法により、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆することを特徴とする電子セラミックス或いはその薄膜の製造方法。

【請求項 7】 揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜が、ビスマスないし鉛に代表される揮発性の高い陽イオンを含むビスマス系層状化合物又

は鉛系ペロブスカイト化合物からなる、請求項6記載の方法。

【請求項8】 電子セラミックス或いはその薄膜の原料溶液として、有機金属化合物、又は金属有機酸塩のアルコール溶液を用いる、請求項6記載の方法。

【請求項9】 上記組成緩衝材と上記電子セラミックス或いはその薄膜の原料溶液の均一混合溶液を蒸発乾固することにより、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆する、請求項6記載の方法。

【請求項10】 上記組成緩衝材と上記電子セラミックス或いはその薄膜の原料溶液の均一混合溶液を、基板上にコーティングして加熱することにより、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆する、請求項6記載の方法。

【請求項11】 上記組成緩衝材で、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆することにより、ビスマスないし鉛に代表される揮発性の高い陽イオンの粒界における金属化を防ぐ、請求項6記載の方法。

【請求項12】 上記組成緩衝材で、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆することにより、過剰に添加されているビスマスないし鉛に代表される揮発性の高い陽イオンを非晶質構造中に取り込む、請求項6記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、非晶質構造を形成しやすいシリケート系或いはボレート系化合物からなる組成緩衝材とその製造方法、及び電子セラミックスの製造方法に関するものであり、更に詳しくは、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜の合成過程で、化学溶液法を利用して、上記組成緩衝材で、ビスマスや鉛などの揮発性の高い陽イオンを含む電子セラミックス或いはその薄膜の微細な結晶粒の表面を被覆することにより、揮発に伴う組成の逸脱を防いだり、過剰に加えられている陽イオンの非晶質構造への取り込みにより、粒界における金属の析出を防ぎ

、電子セラミックス或いはその薄膜の化学量論組成を維持することを可能とする新規な組成緩衝材とその製造方法、及びそれによる電子セラミックスの製造方法に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

ビスマスや鉛などの揮発性の高い陽イオンを含むビスマス系層状化合物や鉛系ペロブスカイト等の超電導体や強誘電体などの電子セラミックス或いはその薄膜を合成する場合には、それらの合成プロセスにおける焼結過程において、ビスマスや鉛等が揮発するために、原料粉末や原料溶液に予め過剰量のビスマスや鉛などを含む酸化物粉末や有機金属酸塩を添加したり、ビスマスや鉛などの揮発性元素の蒸気で飽和した雰囲気下で焼結する方法を利用してきた。このように、過剰量の揮発性元素を外部から添加することにより、高温で焼結した場合に、過剰に加えた揮発性金属元素が気化逸脱した後、結果として組成欠損のない電子セラミックス或いはその薄膜を合成することができる。

#### 【0003】

従来により合成された電子セラミックス或いはその薄膜は、それらの製造プロセスにおける高温の焼結過程で過剰に添加された揮発性元素が揮発することにより、結果として組成が化学量論組成近傍に近づくことを前提としている。しかし、これらの方法は、高温における焼結反応を伴う場合には適していたが、低温で焼結したり、焼結時間、焼成雰囲気、又は試料の形状が異なると、揮発速度が変化するため、揮発性元素が残存したり、残存した揮発性元素の陽イオンが還元されて金属状に析出したりする。そのようにして電子セラミックス或いはその薄膜中に残存した陽イオンや、金属状に析出した元素は、電子セラミックス或いはその薄膜の特性を劣化させる。したがって、従来方法は、電子セラミックス或いはその薄膜を低温で合成するには適していなかった。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、ビスマスや鉛などの揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を化学量論組成に調節

して低温で合成する新しい合成方法を開発することを目標として、鋭意研究を進めた結果、化学溶液法を利用して、電子セラミックス或いはその薄膜を構成している微細な結晶粒の表面を、非晶質構造を形成しやすいシリケート系或いはボレート系の化合物で被覆することにより、揮発に伴う組成の逸脱を防いだり、過剰に加えられている揮発性元素の陽イオンを非晶質構造の中に取り込むことにより、粒界における金属の析出を防ぐことができ、電子セラミックス或いはその薄膜の化学量論組成を維持することができることを見だし、本発明に至った。

#### 【0005】

即ち、本発明は、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を、それらの合成過程で揮発性元素を放出することなく、化学量論組成に制御して、低温で緻密に合成することを可能とし、かつ電子セラミックス或いはその薄膜が超電導体、強誘電体、圧電体などとしての優れた特性を示すことを可能とする新規組成緩衝材とその製造方法、及びそれによる上記電子セラミックスの経済的で環境調和型の製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段により構成される。

(1) 揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜の合成過程で、当該電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆することにより、当該電子セラミックス或いはその薄膜を化学量論組成に保つ作用を有する組成緩衝材であって、非晶質構造を形成しやすいシリケート系或いはボレート系化合物からなることを特徴とする組成緩衝材。

(2) 揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜が、ビスマスないし鉛に代表される揮発性の高い陽イオンを含むビスマス系層状化合物又は鉛系ペロブスカイト化合物からなる、前記(1)記載の組成緩衝材。

(3) シリケート系或いはボレート系化合物として、シリコンのアルコキシド或いはボロンのアルコキシドを用いる、前記(1)記載の組成緩衝材。

(4) 揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を、化学溶液法により、非晶質を形成しやすいシリケート系或いはボレ



ート系化合物で被覆する、前記（１）記載の組成緩衝材。

（５）揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を、化学溶液法により非晶質を形成しやすいシリケート系化合物或いはボレート系化合物で被覆することを特徴とする、電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面に被覆された組成緩衝材の製造方法。

（６）揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を化学量論組成に制御して製造する方法であって、請求項１から４のいずれかに記載の組成緩衝材を用いて、化学溶液法により、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆することを特徴とする電子セラミックス或いはその薄膜の製造方法。

（７）揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜が、ビスマスないし鉛に代表される揮発性の高い陽イオンを含むビスマス系層状化合物又は鉛系ペロブスカイト化合物からなる、前記（６）記載の方法。

（８）電子セラミックス或いはその薄膜の原料溶液として、有機金属化合物、又は金属有機酸塩のアルコール溶液を用いる、前記（６）記載の方法。

（９）上記組成緩衝材と上記電子セラミックス或いはその薄膜の原料溶液の均一混合溶液を蒸発乾固することにより、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆する、前記（６）記載の方法。

（１０）上記組成緩衝材と上記電子セラミックス或いはその薄膜の原料溶液の均一混合溶液を、基板上にコーティングして加熱することにより、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆する、前記（６）記載の方法。

（１１）上記組成緩衝材で、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆することにより、ビスマスないし鉛に代表される揮発性の高い陽イオンの粒界における金属化を防ぐ、前記（６）記載の方法。

（１２）上記組成緩衝材で、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆することにより、過剰に添加されているビスマスないし鉛に代表される揮発性の高い陽イオンを非晶質構造中に取り込む、

前記(6)記載の方法。

【0007】

【発明の実施の形態】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明に用いられる電子セラミックス或いはその薄膜の原料溶液は、ビスマスないし鉛に代表される揮発性元素と、その他の元素の金属アルコキシドなどの有機金属化合物、又は金属有機酸塩を、アルコール溶媒に溶解したアルコール溶液からなり、必要により、これに安定化剤が添加される。本発明では、この溶液に、組成緩衝材の原料として、シリケート系或いはボレート系化合物、好適には、例えば、シリコン或いはボロンのアルコキシドを添加し、室温、又は溶媒として用いられたアルコールの沸点で、攪拌し、均一な混合溶液を調製する。この混合溶液を、蒸発乾固して粉末にするか、或いは基板上にコーティングして加熱することにより、組成緩衝材を均一に含む電子セラミックス粉末ないし電子セラミックス薄膜を合成することができる。

本発明において、電子セラミックスとは、誘電体、強誘電体、圧電体、超電導体などの機能性酸化物を意味する。

【0008】

本発明において、電子セラミックス或いはその薄膜の原料溶液を調製するための金属アルコキシドなどの有機金属化合物、又は金属有機酸塩としては、ビスマス、鉛、バナジウムなどの揮発性元素を含み、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム、ランタン、タングステン、マンガン、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、錫などのその他の元素を含む全ての金属元素が用いられる。これらのうち、その他の元素としては、特に、チタン、タンタル、ニオブなどの金属アルコキシドなどの有機金属化合物、又は金属有機酸塩が好適なものとして例示されるが、これらに制限されるものではなく、均一な溶液を形成するものであれば適宜使用できる。ビスマスないし鉛に代表される揮発性の高い陽イオンを含むビスマス系層状化合物又は鉛系ペロブスカイト化合物としては、具体的には、 $\text{MBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (M: アルカリ土類金属)、 $\text{MBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (M: アルカリ土類金属)、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_4(\text{Ti}, \text{La})_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{MBi}$

$4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (M: アルカリ土類金属)、 $\text{M}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (M: アルカリ土類金属) などで示されるアウリビリウス (Aurivillius) 化合物やそれらの固溶体、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$  などやそれらの固溶体が例示される。

上記溶液に添加する安定化剤としては、例えば、アセチルアセトン、及びアルコールアミン類が好適なものとして例示される。しかし、これらに制限されない。

#### 【0009】

組成緩衝材の原料のシリケート系或いはボレート系化合物としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 、 $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$  などが例示され、特に、シリコン或いはボロンのアルコキシドが好適なものとして例示される。本発明では、例えば、ビスマス或いは鉛などの揮発性元素の金属アルコキシドなどの有機金属化合物、又は金属有機酸塩を、シリコン或いはボロンのアルコキシドと併用して添加してもよいし、個別に添加してもよい。

上記混合溶液を基板上にコーティングする方法としては、例えば、スピニング法、ディップコーティング法、ミスト法、スプレー法、スクリーンプリンティング法などが好適なものとして例示されるが、これらに制限されるものではなく、電子セラミックスと組成緩衝材の混合原料溶液を基板上に均一にコーティングできる方法であれば適宜使用できる。

#### 【0010】

上記混合溶液を蒸発乾固又はコーティングする際の加熱の条件は、有機物が完全消失する  $500^\circ\text{C}$  以上であれば問題はないが、加熱処理温度の大幅な上昇は、非晶質構造を結晶化させるため、電子セラミックス或いはその薄膜の結晶性が十分に得られるだけの低い温度が好ましく、好適には  $500 \sim 750^\circ\text{C}$  が望ましい。

基板としては、例えば、シリコン、金属、ガラス、石英、セラミックス、酸化

物単結晶などが例示されるが、これらに限らず、加熱処理温度に耐えられるものであれば、どのような材質であってもよい。また、その形状も、例えば、板状、円筒状、角柱状、円錐状、球状、ファイバー状などが例示されるが、これらに限らず、どのような形であってもよい。

#### 【0011】

このように、本発明では、上記方法で得られた均一な混合溶液を、蒸発乾固して粉末を合成するか、この溶液を、例えば、スピンコーティング法、ディップコーティング法、ミスト法、スプレー法、スクリーンプリンティング法などにより、基板上にコーティングした後、500℃以上の温度で加熱処理して、電子セラミックス粉末或いはその薄膜を構成する結晶粒の表面を組成緩衝材で被覆する。

本発明により、ビスマスないし鉛に代表される揮発性の高い元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜の作製過程において、揮発性元素の逸脱や、粒界における金属化による、化学組成の欠損を防ぎ、化学量論組成に調節することができる。

#### 【0012】

本発明により合成される組成緩衝材は、特に、1) その添加量は電子セラミックス或いはその薄膜に対して5～30mol%が好適である、2) 電子セラミックス或いはその薄膜の化学量論組成に対して10mol%までの過剰な揮発性元素を非晶質構造内に取り込むことができる、3) 粒界において揮発性元素を金属化しない、4) 電子セラミックス或いはその薄膜を構成する結晶粒を均一に被覆することができる、5) 揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を化学量論的に制御して製造することができる、等の特徴を有する。

#### 【0013】

一般に、化学溶液法により作製される電子セラミックス或いはその薄膜は、化学組成の均質性が高く、その組成成分が比較的低温で結晶化することが有利な点と考えられている。本発明では、後記する実施例に具体的に示されるように、例えば、ビスマスシリケートやチタン酸ビスマスを使用する場合においては、非晶質構造を形成しているシリカ相とチタニア相の中に酸化ビスマスが250℃以下の低温で先んじて結晶化し、析出すると考えられる。加熱処理温度の上昇に伴い

、酸化ビスマスがその周囲を取り囲んだ非晶質相と反応し、ビスマスシリケートやチタン酸ビスマスに結晶化する。また、後記する実施例に具体的に示されるように、例えば、過剰なビスマスを含むチタン酸ビスマス（ビスマス／チタン原子比 4.4 / 3）粉末では、チタン酸ビスマスを形成するために必要な非晶質のチタニア相が十分でなく、結果として多量の酸化ビスマスが残存する。一方、ビスマスシリケートを 5 mol % 添加したチタン酸ビスマスにおいては、総量としてより多量のビスマスを添加しているにも関わらず、残存した酸化ビスマスの量は抑えられる。化学量論組成よりも多量の酸化ビスマスが非晶質シリカ相と反応し、消費されたことにより、酸化ビスマス残存量が減少する。

#### 【0014】

また、例えば、チタン酸ビスマス／ビスマスシリケート混合溶液から作製した粉末の X 線回折結果においては、ビスマスシリケートの回折ピークは確認されないが、これは、少量のビスマスシリケートがチタン酸ビスマス結晶粒子の周囲を薄い層状の形態をして取り囲んでいるためである。更に、混合原料溶液の組成が異なっても、650℃で加熱処理したチタン酸ビスマス粉末の格子間隔（d）に変化はなく（ $\Delta d$  は 0.005 以下）、化学量論組成を有している。これらの事実は、チタン酸ビスマス等の電子セラミックス或いはその薄膜を構成する結晶粒を取り囲んだシリケート系化合物が、酸化ビスマスの揮発を防いだり、或いは過剰の酸化ビスマスと反応して構造内に吸収することにより、粒界において酸化ビスマスが還元されて金属状に析出することを防ぐ作用を有する組成緩衝材としての機能を発揮していることを示す。これらは、ボレート系化合物についても同様である。

#### 【0015】

##### 【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、当該実施例によって何ら限定されるものではない。

##### 実施例 1

##### （1）混合原料溶液の調製

本実施例では、組成緩衝材として、ビスマスシリケートを含むチタン酸ビスマ

ス粉末を作製した。

ビスマスシリケートを組成緩衝材として含むチタン酸ビスマス粉末を作製するための混合原料溶液の調製は、以下のように行った。ノルマルブタノールに、ビスマスエチルヘキサン酸とチタンイソプロポキシドをビスマス／チタン原子比が 4.4 / 3 或いは 4 / 3、チタン酸ビスマスとして 5 mol % となるように溶解して、2 種の組成を有するチタン酸ビスマス原料溶液を調製した。一方、ノルマルブタノールにビスマスエチルヘキサン酸とテトラエチルシリケートをビスマス／シリコン原子比が 2 / 1、ビスマスシリケートとして 3 重量 % となるように溶解してビスマスシリケート原料溶液を調製した。2 種の組成を有するチタン酸ビスマス原料溶液とビスマスシリケート原料溶液を、それぞれビスマスシリケート／チタン酸ビスマスのモル比が 5 mol % となるように、室温で混合した。

#### 【0016】

##### (2) 組成緩衝材を含むチタン酸ビスマス粉末の作製

作製した混合原料溶液をロータリーポンプで減圧に吸引し、蒸発した溶媒を液体窒素を用いて冷却して液化することにより、分離除去した。得られた粘性の高いゲルを大気中で、所定の温度で加熱処理して、粉末を作製した。

#### 【0017】

##### (3) 測定方法

作製した粉末の結晶構造と結晶性を調べるために、X線粉末回折法と FT-IR 分光法を用いた。

#### 【0018】

##### (4) 結果

ビスマス／チタン原子比が 4.4 / 3 或いは 4 / 3 である 2 種の溶液原料から作製したゲルを 250℃ で 2 時間加熱処理して作製した粉末は、酸化ビスマスと非晶質相からなる混合相であった。450℃ で加熱処理した粉末では、チタン酸ビスマスが結晶化し始めたが、酸化ビスマスと非晶質相との混合状態であった。一方、500℃ で加熱処理した粉末は、チタン酸ビスマスが主相となったが、酸化ビスマスが残存していた。残存した酸化ビスマスの量は、原料溶液のビスマス／チタン原子比に依存して、ビスマス比が大きいほど多量に存在した。500～

650℃の範囲で加熱処理した粉末では、残存した酸化ビスマスが加熱処理温度の上昇に伴って減少した(図1, 2)。

#### 【0019】

ビスマスシリケートを5mol%添加したチタン酸ビスマス/ビスマスシリケート混合原料溶液から作製したゲルを250℃で加熱処理して作製した粉末は、酸化ビスマスと非晶質相からなる混合相であった。450℃で加熱処理した粉末では、チタン酸ビスマスが結晶化し始めたが、酸化ビスマスと非晶質相との混合状態であった。一方、500℃で加熱処理した粉末は、チタン酸ビスマスが主相となったが、酸化ビスマスが残存していた。残存した酸化ビスマスの量は、原料溶液のビスマス/チタン原子比に関わらず、ほとんど同量であった。500～650℃の範囲で加熱処理した粉末では、残存した酸化ビスマスが加熱処理温度の上昇に伴って減少した(図3, 4)。

#### 【0020】

650℃で加熱処理して作製した上記4種の粉末の精密X線測定結果から、4種のチタン酸ビスマスの格子間隔(d値)に変化がなく、全て同じ化学量論組成を有していることが明らかになった。

#### 【0021】

ビスマスシリケートの原料溶液から作製したゲルを250℃で加熱処理して作製した粉末は、酸化ビスマスと非晶質相からなる混合相であった。450℃で加熱処理した粉末では、ビスマスシリケートが結晶化し始めたが、酸化ビスマスと非晶質相との混合状態であった。一方、500℃で加熱処理した粉末は、ビスマスシリケートが主相となったが、酸化ビスマスが残存していた。500～650℃の範囲で加熱処理した粉末では、残存した酸化ビスマスが加熱処理温度の上昇に伴って減少した(図5)。

#### 【0022】

FT-ラマン分光法によっても、チタン酸ビスマス、ビスマスシリケートが450℃において結晶化を開始することが確認された。

#### 【0023】

上記結果に示されるように、ビスマスシリケートとチタン酸ビスマスの混合系

においては、ビスマスが、250℃以下の低温で、非晶質構造を形成しているシリカ相とチタニア相の中に先んじて結晶化して析出したと考えられる。加熱処理温度の上昇に伴い、酸化ビスマスがその周囲を取り囲んだ非晶質と反応し、ビスマスシリケートやチタン酸ビスマスに結晶化した。過剰なビスマスを含むチタン酸ビスマス（ビスマス／チタン原子4.4／3）粉末では、チタン酸ビスマスを形成するために必要な非晶質のチタニア相が十分でなく、結果として多量の酸化ビスマスが残存した。一方、ビスマスシリケート5mol%添加したチタン酸ビスマスにおいては、総量としてより多量のビスマスを添加しているにも関わらず、残存した酸化ビスマスの量は減少した。これは、化学量論組成よりも多量の酸化ビスマスが非晶質のシリカ相と反応し、消費されたことにより、酸化ビスマスの残存量が減少したことによると考えられる。

#### 【0024】

しかしながら、チタン酸ビスマス／ビスマスシリケート混合溶液から作製した粉末のX線回折結果においては、ビスマスシリケートの回折ピークは確認されなかった。これは、少量のビスマスシリケートがチタン酸ビスマス結晶粒子の周囲を薄い層状の形態をして取り囲んでいるためである。また、混合原料溶液の組成が異なっているにもかかわらず、650℃で加熱処理したチタン酸ビスマス粉末の格子間隔（ $d$ ）に変化はなく（ $\Delta d$ は0.005以下）、化学量論組成を有していることが明らかであった。

これらの結果から、チタン酸ビスマス結晶粒を取り囲んだシリケート系化合物は、酸化ビスマスの揮発を防いだり、或いは過剰の酸化ビスマスと反応して構造内に吸収することにより、粒界において酸化ビスマスが還元されて金属状に析出することを防ぐ組成緩衝材としての機能を有していることが示される。

#### 【0025】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、非晶質構造を形成しやすいシリケート系或いはボレート系化合物からなる組成緩衝材を用いて、ビスマスや鉛などの揮発性の高い陽イオンを含む電子セラミックス或いはその薄膜の微細な結晶粒の表面を被覆することで、揮発に伴う組成の逸脱を防いだり、過剰に加えられている陽イオ



ンの非晶質構造への取り込みにより、粒界における金属の析出を防ぐことにより、電子セラミックス或いはその薄膜の化学量論組成を維持することを可能にする、新規な組成緩衝材とその製造方法、及びそれによる上記電子セラミックスの製造方法を提供することを可能とする。

#### 【0026】

本発明によれば、シリケート系或いはボレート系化合物の含有量を5～30mol%に変化させることにより、目的の電子セラミックス或いはその薄膜に対する揮発性元素の過剰量を10mol%まで調節することが可能である。本発明で開発した、組成緩衝材と、それによる電子セラミックスの製造方法は、例えば、超電導材料、強誘電体材料、圧電材料などの様々な材料に適用可能な技術として有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

ビスマス／チタン原子比4／3のチタン酸ビスマス原料溶液から作製した粉末のX線回折パターンを示す。

##### 【図2】

ビスマス／チタン原子比4.4／3のチタン酸ビスマス原料溶液から作製した粉末のX線回折パターンを示す。

##### 【図3】

ビスマスシリケート／チタン酸ビスマス（4／3）の混合原料溶液から作製した粉末のX線回折パターンを示す。

##### 【図4】

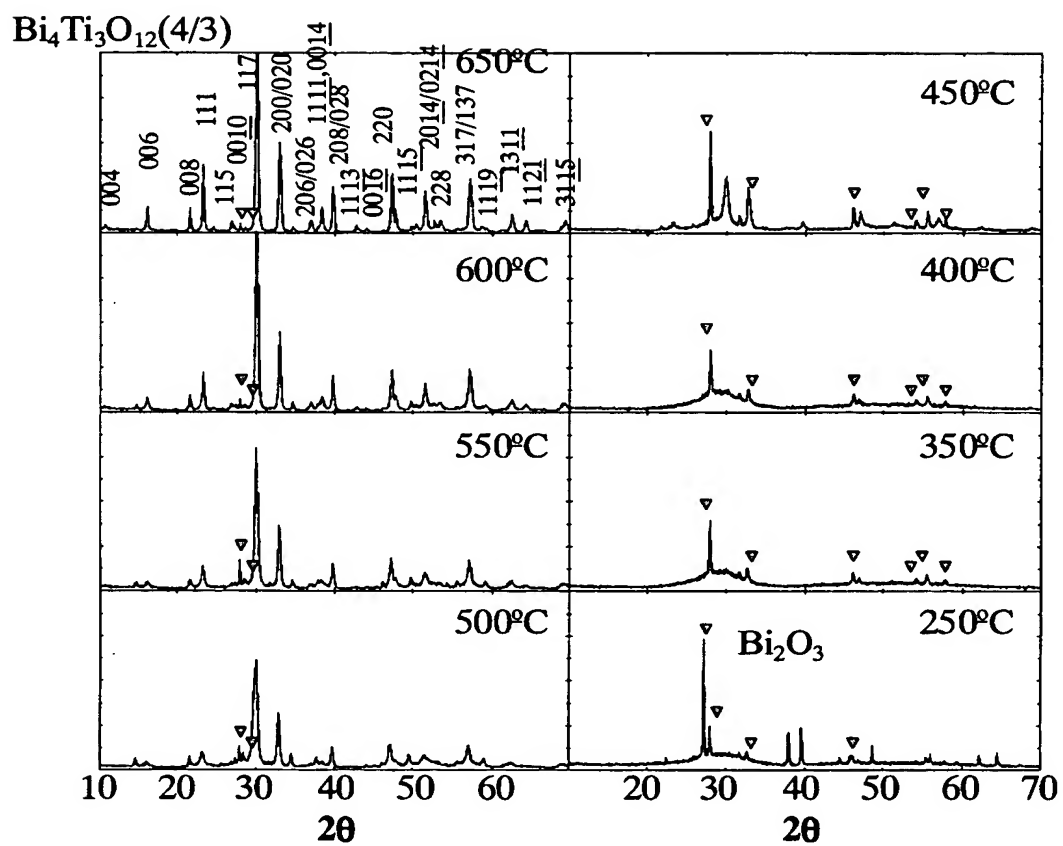
ビスマスシリケート／チタン酸ビスマス（4.4／3）の混合原料溶液から作製した粉末のX線回折パターンを示す。

##### 【図5】

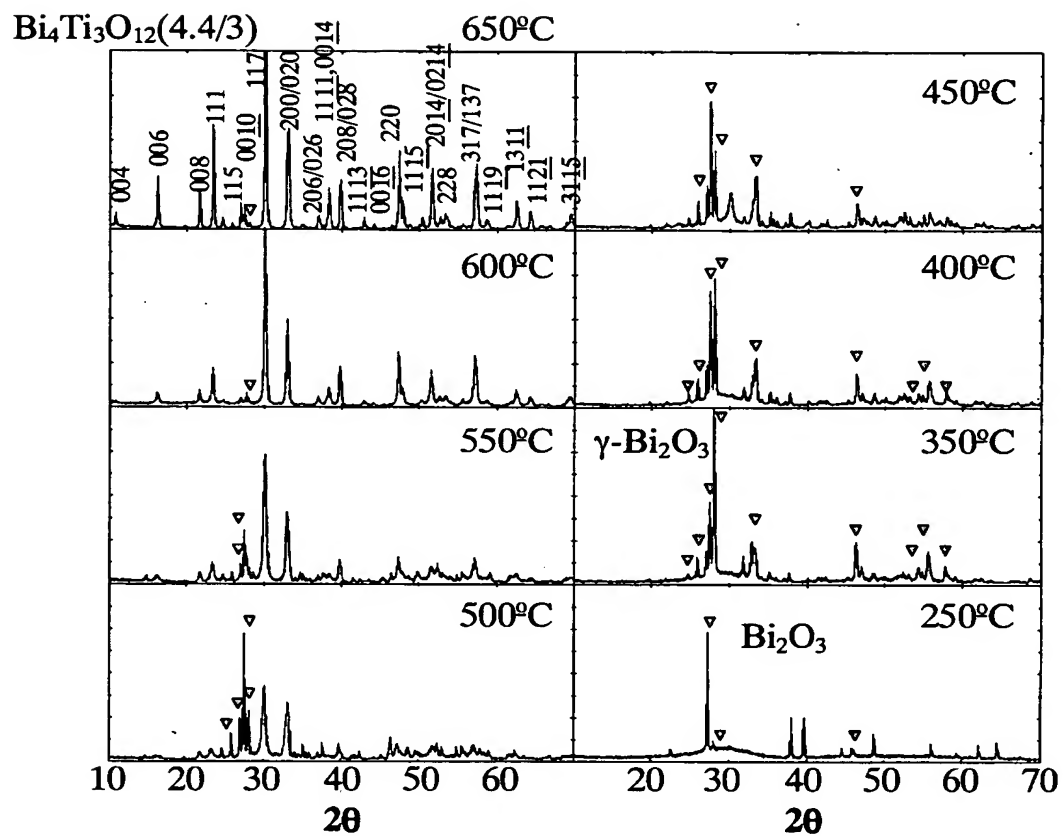
ビスマスシリケート原料溶液から作製した粉末のX線回折パターンを示す。

【書類名】 図面

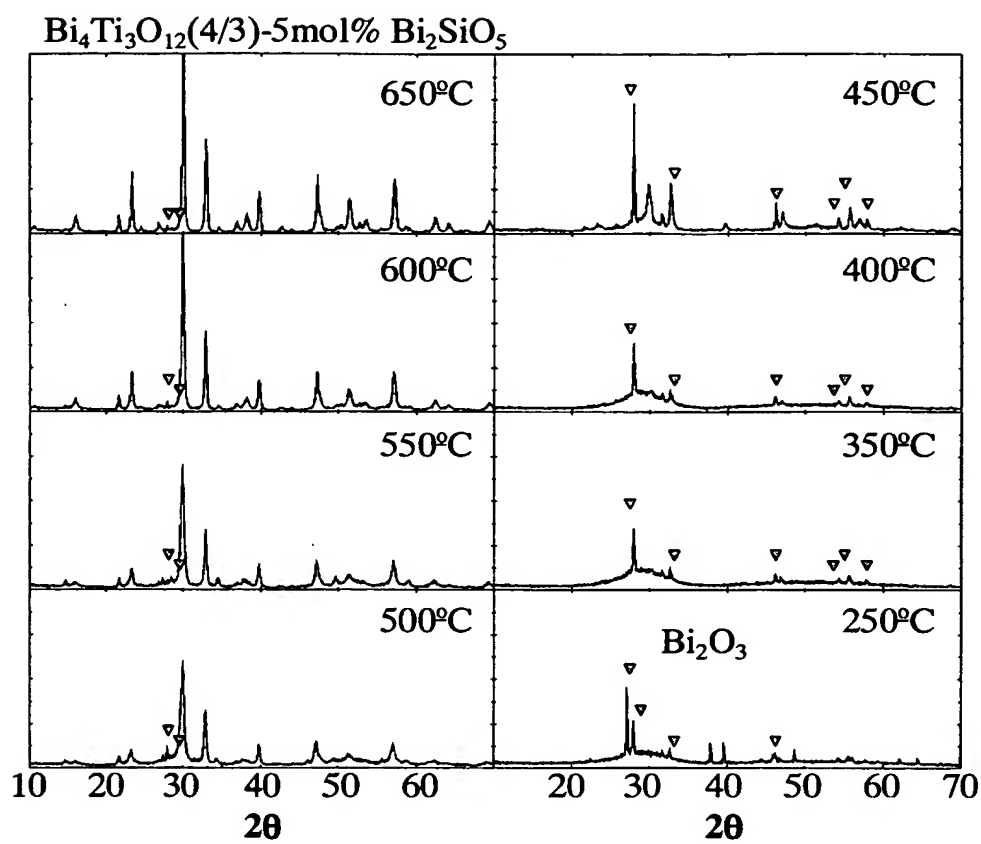
【図 1】



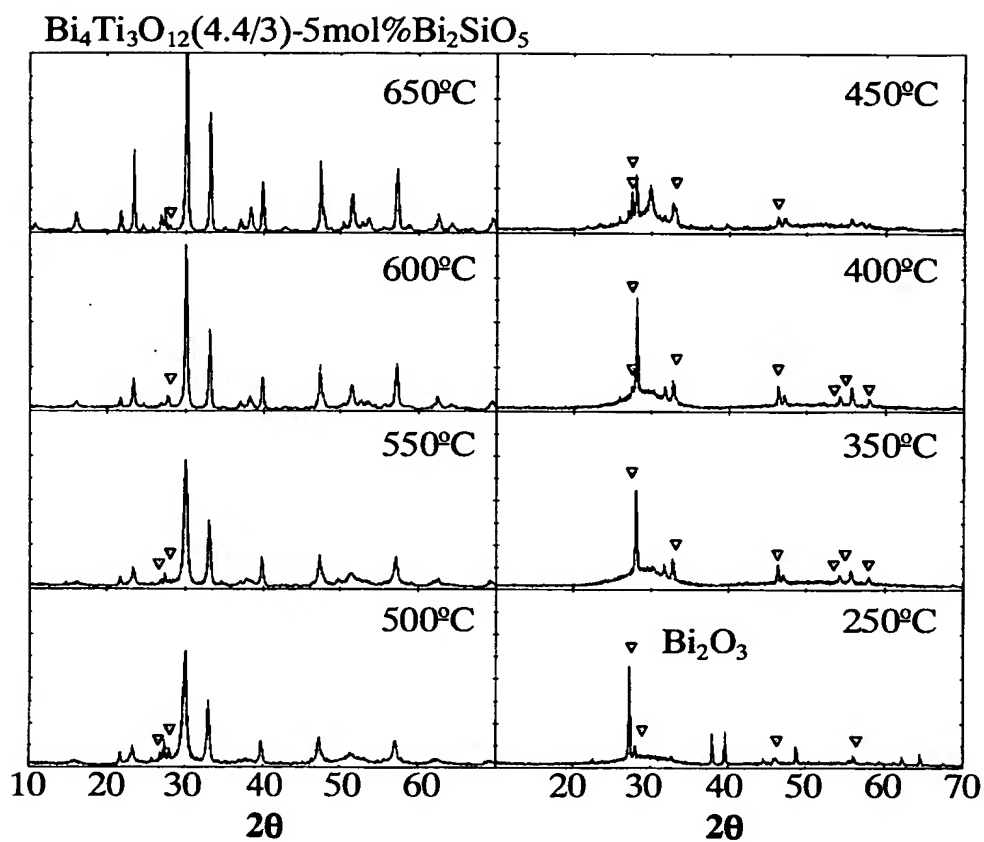
【図 2】



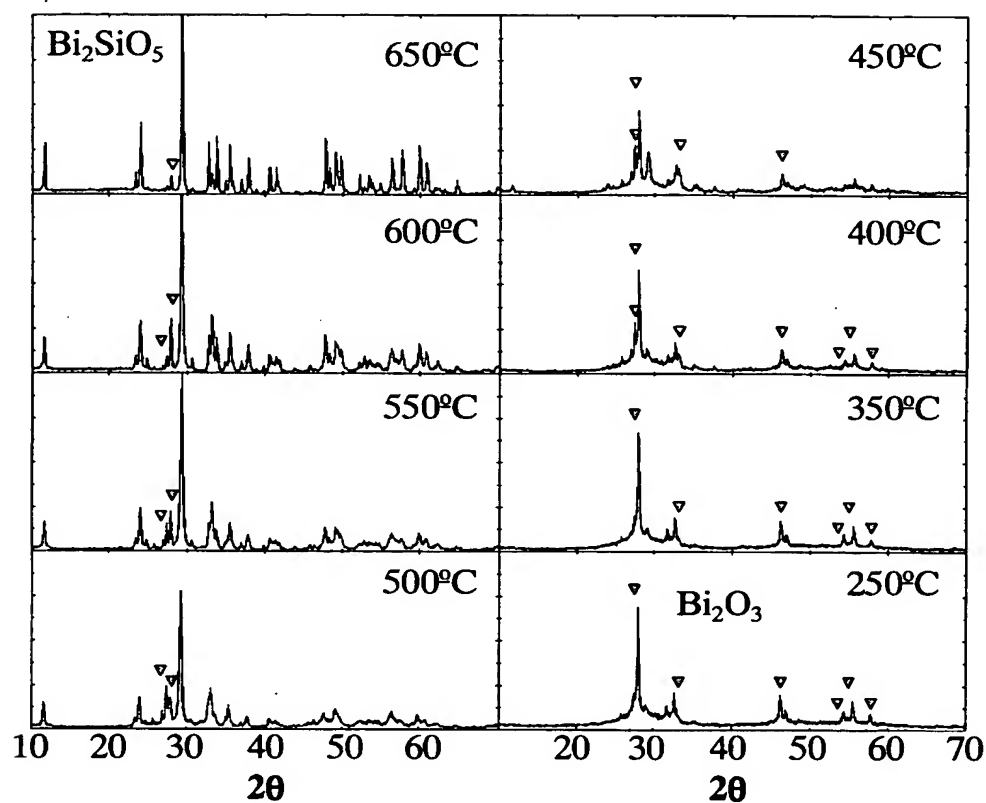
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 揮発性元素を含む電子セラミックスの組成緩衝材とその製造方法、及びそれによる電子セラミックスの製造方法を提供する。

【解決手段】 ビスマスや鉛などの揮発性の高い陽イオンを含むビスマス系層状化合物や鉛系ペロブスカイト化合物などの電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆することにより、揮発性元素を含む電子セラミックス或いはその薄膜を化学量論組成に保つことを可能とする組成緩衝材であって、非晶質構造を形成しやすいシリケート系或いはボレート系の化合物からなる組成緩衝材、及び当該組成緩衝材を用いて、化学溶液法により、上記電子セラミックス或いはその薄膜を構成する微細な結晶粒の表面を被覆することからなる電子セラミックスの製造方法。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-256958
受付番号	50201309319
書類名	特許願
担当官	田丸 三喜男 9079
作成日	平成 14 年 9 月 4 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	301021533
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 1-3-1
【氏名又は名称】	独立行政法人産業技術総合研究所

## 【特許出願人】

【識別番号】	391012316
【住所又は居所】	東京都目黒区大岡山 2 丁目 12 番 1 号
【氏名又は名称】	東京工業大学長

## 【代理人】

【識別番号】	100102004
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町 1 丁目 13 番 4 号 ムロ マチ齋藤ビル 4 階
【氏名又は名称】	須藤 政彦

次頁無



特願 2 0 0 2 - 2 5 6 9 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 1 5 3 3 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

2 0 0 1 年 4 月 2 日  
新規登録

住 所  
氏 名

東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1  
独立行政法人産業技術総合研究所

特願 2 0 0 2 - 2 5 6 9 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 1 0 1 2 3 1 6 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 1 年 1 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号

氏 名

東京工業大学長